

Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office ur péen des brevets



(11) **EP 0 922 671 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.06.1999 Patentblatt 1999/24

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 33/193, C09D 7/00,
C09C 1/30, C09C 3/00**

(21) Anmeldenummer: 98122230.0

(22) Anmeldetag: 23.11.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
**Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)**

(30) Priorität: 12.12.1997 DE 19755287

(72) Erfinder:
• **Siray, Mustafa Dr.
53127 Bonn (DE)**
• **Scheffler, Jochen Dr.
65755 Alzenau (DE)**

(54) **Fällungssäure**

(57) Die Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Parameter auf:

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert	nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I		< 1,0
gemessen mit Malvern		

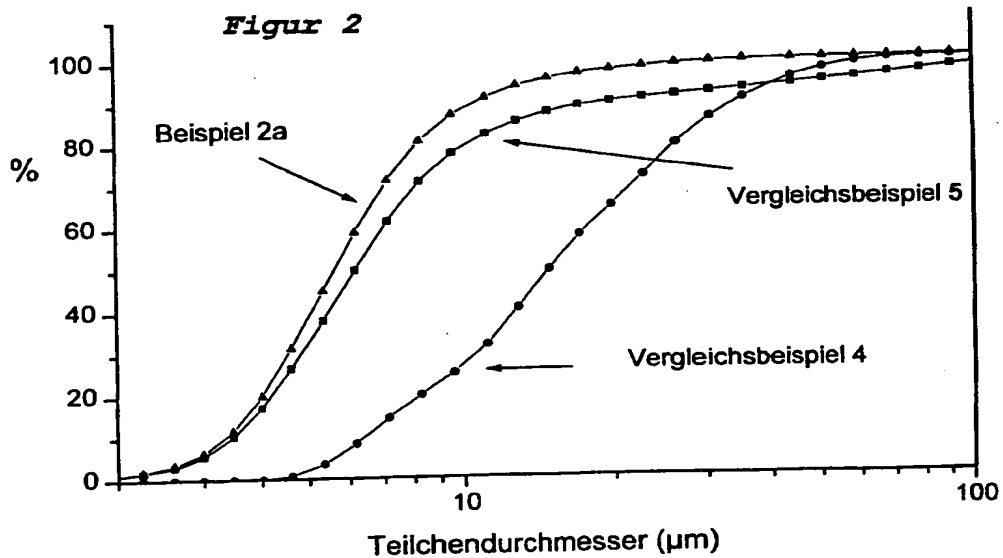
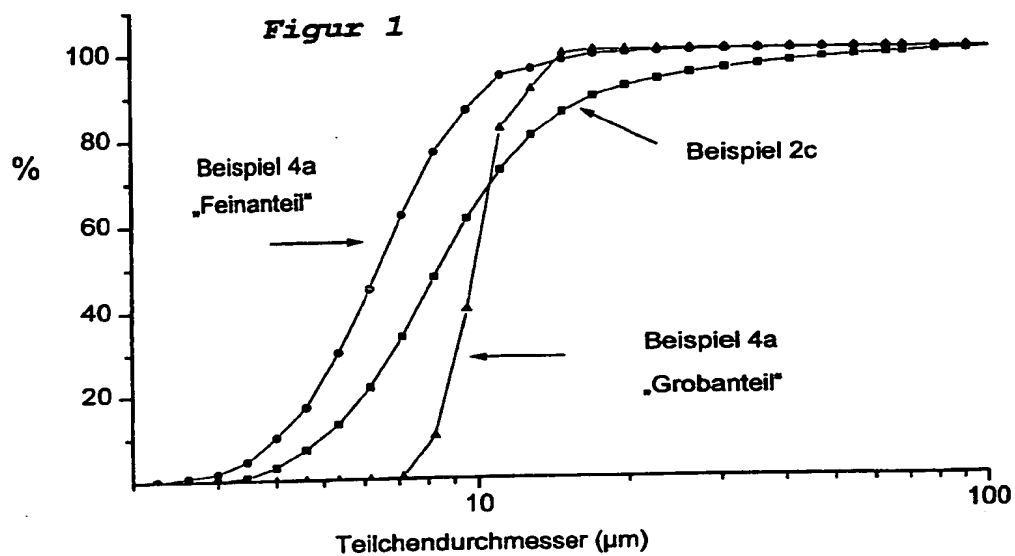
$$\text{Kornverteilungsindex I} = \frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

Sie wird hergestellt, indem man eine Fällungskieselsäure gemäß DE-A 31 44 299 in einer Sichtertermühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt. Vor der Vermahlung kann eine Polyethylenwachs-Emulsion zugesetzt werden. Die Fällungskieselsäure weist dann die folgenden physikalisch-chemischen Parameter auf:

BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	351 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 %	300 - 360
Kohlenstoffgehalt %	1 - 8
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I	< 1,0

Die Fällungskieselsäuren können als Mattierungsmittel in Lacksystemen eingesetzt werden.

EP 0 922 671 A1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Fällungskieselsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihr Verwendung als Mattierungsmittel.

[0002] Es ist bekannt, synthetische, gefällte Kieselsäure oder Kieselgel als Mattierungsmittel einzusetzen (DE-PS 24 14 478, DE-PS 17 67 332, DE-OS 16 69 123, DE-AS 15 92 865, DE-A 38 15 670).

[0003] Das Mattierungsvermögen einer Kieselsäure hängt von verschiedenen Faktoren, wie zum Beispiel von dem Kieselsäuretyp, der Korngröße, der Korngrößenverteilung, dem Berechnungsindex und auch dem Lacksystem, ab. Von besonderer Bedeutung sind Kornform und Kornverteilung der Sekundärteilchen der Kieselsäure.

[0004] An Kieselsäuren, die als Mattierungsmittel eingesetzt werden, wird neben einer hohen Effizienz, ausgedrückt durch die Reduzierung des Glanzgrades im Vergleich zum unmattierten Lackfilm, eine Reihe weiterer Anforderungen gestellt. So soll zum Beispiel keine übermäßige Verdickung des Lacksystems durch die eingebrachte Kieselsäure erfolgen. Bei entsprechend dünnen Lackschichten soll eine glatte Lackoberfläche erhalten werden. Stippen, die die Oberflächengüte negativ beeinflussen, sollen vermieden werden.

[0005] In dem Dokument DE-A 31 44 299 werden Fällungskieselsäuren sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Fällungskieselsäuren, die durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet sind, beschrieben:

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	320 - 360
	und	
BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	310 - 360
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	75 - 120
„Alpine-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%		< 0,1

[0006] Bei der Herstellung dieser Kieselsäuren werden im Anschluß an die Sprühtrocknung für die Vermahlung eine Alpine-Querstrommühle oder eine Strahlmühle eingesetzt. In diesem Dokument wird ferner ausgeführt, daß diese Fällungskieselsäuren wertvolle, hochwirksame Mattierungsmittel für Lacke sind. Die Fällungskieselsäuren, die mit diesen Mühlentypen hergestellt werden, führen in den fertigen Lacken aufgrund starker Stippen zu einer nachteiligen Rauigkeit der Oberfläche. Der Grindometerwert (nach ISO 1524) in schwarzem Einbrennlack beträgt bei den bekannten Fällungskieselsäuren > 100 µm bzw. 85 bis 90 µm. Somit sind diese Fällungskieselsäuren nur bedingt als Mattierungsmittel einsetzbar.

[0007] Es bestand nun die Aufgabe, eine Fällungskieselsäure, die diese Nachteile nicht aufweist, herzustellen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, welche durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter gekennzeichnet ist:

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524	µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I		< 1,0
gemessen mit Malvern		

$$\text{Kornverteilungsindex } I = \frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

[0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Parametern

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert	nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I		< 1,0
gemessen mit Malvern		

$$\text{Kornverteilungsindex I} = \frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}},$$

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	340 - 380
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	180 - 220
„Alpine-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%		25 - 60

aufweist, mittels einer Sichterzmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.

[0010] Die Ausgangskieselsäure wird in dem Dokument DE-A 31 44 299 beschrieben.

[0011] In einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung kann man eine Sichterzmühle ZPS (Zirkoplex® Alpine Aktiengesellschaft D-8900 Augsburg) bzw. eine Fließbett-Gegenstrahlmühle AFG einsetzen.

[0012] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Vermahlen gesichtet werden, um eine bestimmte Kornfraktion einzustellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Fällungskieselsäure die Korngrößenverteilung gemäß Figur 1 aufweisen.

[0013] Die Sichtung kann man beispielsweise mit einem Turboplex-Feinstdichter ATP (Alpine Aktiengesellschaft D-8900 Augsburg) durchführen.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine mit einer Polyethylenwachs-Emulsion beschichtete Fällungskieselsäure, welche durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter gekennzeichnet ist:

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	351 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	300 - 360
Kohlenstoffgehalt %		1 - 8
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	7 - 140
Grindometerwert	nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I		< 1,0

[0015] Diese Fällungskieselsäure kann hergestellt werden, indem man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	340 - 380
Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	180 - 220
„Alpine-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%		25 - 60

[0016] mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzt, trocknet und mittels einer Sichter­mühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlen.

[0017] In einer Ausführungsform der Erfindung kann man die Fällungskieselsäure herstellen, den Filterkuchen unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigen, mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzen, sprühtrocknen und mittels einer Sichter­mühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlen.

[0018] Als Ausgangskieselsäure kann man bevorzugterweise eine Fällungskieselsäure gemäß DE-A 31 44 299 verwenden.

[0019] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure weist die folgenden Vorteile auf:

[0020] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegen insbesondere in ihrer hohen Mattierungseffizienz, neben weiterer Vorteile wie hohe Oberflächenglätte des trockenen Lackes, hohe Transparenz und gering Beeinflussung der Rheologie (Viskosität) des Lackes.

Figur 1 zeigt die Kornverteilung der gesichteten Fällungskieselsäure.

Figur 2 zeigt die Kornverteilung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure im Vergleich zu der Kornverteilung einer Fällungskieselsäure gemäß DE-A 31 44 299.

Beispiele

Beispiel 1

[0021] Eine Fällungskieselsäure, hergestellt nach Beispiel 1 von DE 31 44 299, wird unter Variation des Durchsatzes und der Prozeßparameter, wie Sichter­drehzahl, Mühlendurchsatz oder Mahlluft, in einer Zirkoplex® Sichter­mühle ZPS 100, Fa. Alpine, vermahlen. Die Versuchsparameter, die physikalisch-chemischen Daten und die lacktechnischen Ergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack erhalten werden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2:

[0022] Eine Fällungskieselsäure, hergestellt nach Beispiel 1 von DE 31 44 299, wird unter Variation des Durchsatzes und der Prozeßparameter, wie Sichter­drehzahl oder Mahlluft, in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle AFG 200/1, Fa. Alpine, vermahlen. Die Versuchsparameter, die physikalisch-chemischen Daten und die lacktechnischen Ergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack erhalten werden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 3:

[0023] Fällungskieselsäuren, die gemäß Beispiel 1c bzw. Beispiel 2c (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2) hergestellt werden, werden in einem Turboflex-Feinsichter ATP 50 in eine feinere und gröbere Fraktion gesichtet. Die Prozeßgrößen, die physikalischen Daten und die lacktechnischen Untersuchungsergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack ermittelt werden, sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

[0024] Die unvermahlene, sprühtrocknete Kieselsäure, hergestellt nach DE 31 44 299 gemäß Beispiel 6, wird auf einer Alpine-Querstrommühle vom Typ UP 630 vermahlen. Die physikalisch-chemischen und die lacktechnischen Daten des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

[0025] Die unvermahlene, sprühgetrocknete Kieselsäure, hergestellt nach DE 31 44 299 gemäß Beispiel 9, wird mittels einer Luftstrahlmühle vom Typ Microgrinding MC 500 vermahlen. Die physikalisch-chemischen und lacktechnischen Daten sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

[0026] Die Wirksamkeit bzw. Mattierungseffizienz der nach Beispiel 1 - 3 hergestellten Fällungskieselsäuren wird in einem schwarzen Einbrennlack untersucht. Beurteilt werden neben dem Glanzgrad nach Lange bei einem Reflexionswinkel von 60° bzw. 85° der Grindometerwert nach Hegman.

[0027] Für die Bestimmung des Glanzgrades, der ein Maß für die Mattierkraft der geprüften Mattierungskieselsäure ist, wird der Glanzmesser nach B. Lange benutzt. Der Glanzmesser nach B. Lange benutzt als Einfalls- und Reflexionswinkel einen solchen von 60° beziehungsweise 85°. Die gemessenen Glanzgrade werden in Prozenten angegeben. Je niedriger dieser Wert ausfällt, desto besser ist das Mattierungsvermögen der Fällungskieselsäure. Folglich muß weniger Mattierungsmittel angewandt werden, um einen ganz bestimmten Glanzgrad bzw. eine bestimmte gute Mattierungswirkung zu erreichen.

[0028] Die Bestimmung des Grindometerwertes erfolgt mit Hilfe eines Grindometers. Der Grindometerwert, der in µm (Mikrometer) gemessen wird, ist ein Maß für die größten Teilchen, die sich nach dem Einrühren der Fällungskieselsäure in der fertigen, spritzbaren Lackmischung befinden. Er läßt sich zu der Stippenbildung in dem trockenen Lackfilm in Beziehung setzen, so daß mit Hilfe des Grindometers die unerwünschten Stippen oder das Spritzkorn erkannt werden können (ISO 1524).

[0029] Die Beschaffenheit der Lackfilmoberfläche wird nach Tastschnittverfahren der Firma Hommelwerke bestimmt und als Mittenrauhwert (Ra) nach DIN 4768/1, DIN 4762/1E und als gemittelte Rautiefe (RZD) nach DIN 4768/1 angegeben.

[0030] Der verwendete schwarze Einbrennlack hat folgende Zusammensetzung:

	Gew. Teile
Rußpaste Tack 1	8,0
Jägalyd R40, 60 %ig in Xylol	50,8
Maprenal MF 800, 55 %ig in Butanol	25,9
Baysilone-Lackadditiv OL 17,1 %ig in Xylol	2,0
Verdünnung	13,3
	<u>100,0</u>
Verdünnung	
Xylol	75,0
Butanol	10,0
Ethoxypropanol	15,0
	<u>100,0</u>

[0031] Es werden 4 g Fällungskieselsäure auf 100 g Lack mit einem Flügelrührer bei 2000 UpM 10 Minuten lang eingerührt. Die Viskosität der Mischung wird mit Xylol auf eine Auslaufzeit von 20 sec. eingestellt (DIN; 4 mm Düse).

[0032] Der Lack wird in einer ca. 30 µm starken Trockenschicht auf Bleche aufgespritzt, luftgetrocknet und bei 180 °C 30 Minuten eingebrannt.

Beispiel 6:

[0033] Es werden die anwendungstechnischen Eigenschaften der nach Beispiel 1a - c hergestellten Fällungskieselsäuren, einer Fällungskieselsäure, hergestellt nach DE 38 15 670, sowie eines im Handel erhältlichen Produkts (Nipsil 1009) in zwei weiteren Testlacksystemen untersucht.

CC-Lack	
	Gew.-Teile
Alftalat AN 950, 60% in Solvesso 150/Butylglykol	29,30
Solvesso 150	2,60
Titandioxid Kronos 2059	33,60
Aerosil R 972	0,20
Dispergierung: 40 h Kugelmühle KU 5, 60 U/min, 4900 g Alubitkugeln 19 mm	
Alftalat AN 950, 60 % in Solvesso 150/Butylglykol	13,00
Maprenal MF 900, 100 %	8,10
Maprenal MF 577, 50 % in Butanol	0,80
Butylglykol	2,00
Solvesso 150	2,90
Xylol	6,70
DOW CORNING PA 57	0,60
p-Toluolsulfonsäure, 20 % in Butanol	0,30
Gesamt	100,00

[0034] Vor der Anwendung werden in 150 Gew.-Teilen Lack 3,2 g Mattierungsmittel mit einem Flügelrührer bei 2000 U/min dispergiert.

DD-Lack	
	Gew.-Teile
CAB 381-0,5	0,3
Butylacetat, 98 %ig	11,0
Ethoxypropylacetat	16,5
Desmophen 800	15,0
Desmophen 1100	20,0
Mowilit, 50 %ig in Ethylacetat	3,0
Baysilone-Lackadditiv	0,1
Xylol	34,1
Gesamt	100,00

[0035] Es werden zunächst 0,3 Gew.-Teile CAB 381-0,5 bei vorsichtiger Dosierung in 11,0 Gew.-Teile Butylacetat 98 %ig und 16,5 Gew.-Teile Ethoxypropylacetat mit dem Schnellrührer gelöst. Danach werden in der angegebenen Reihenfolge die weiteren Komponente hinzugefügt und durch Rühren homogenisiert.

[0036] Vor Verwendung wird der Glanzlack mit dem Flügelrührer homogenisiert. In 100 Gew.-Teilen Lack wird das Mattierungsmittel (Menge s. Tabelle 6) mit einem Flügelrührer bei 2000 U/min dispergiert. Nach einer Entlüftungszeit von 15 min werden 50 g des Härters Desmodur L 75 zugegeben und mit dem Flügelrührer 2 min bei 1000 U/min homogenisiert. Die Mischung wird mit einem Rakel, 200 Mikrometer Spaltbreite, auf eine vorher einwandfrei gereinigte Glas-tafel sowie eine schwarze, hochglänzend lackierte Glastafel appliziert.

[0037] Die Untersuchungsergebnisse in CC-Lack sind in Tabelle 5 und DD-Lack in Tabelle 6 aufgeführt. Zum Vergleich werden die Fällungskieselsäuren nach DE 38 15 670 und Verkaufsprodukt NIPSIL E 1009 herangezogen. Die Gegenüberstellung der ermittelten Daten ist den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1

Bsp.	Möhlen- drehzahl	Sichter- dreh- zahl	Sichter- luft	Dosi- rung	Teilchengröße (Malvern)				Grindo	Glanz		Sheen	Rauheit		Viskosität	Schichtdicke
					d 4,3	d 10	d 50	d 90		60°	85°		RZD	Ra		
	U/min	U/min	m³/h	kg/h					µm						s	µm
1 a	10700	11000	175	10	8,34	4,48	7,03	12,89	23	23,8	72,0	48,2	2,27	0,27	36	30
1 b	10000	10500	180	15	9,76	4,53	7,11	15,84	27	21,8	70,3	48,5	2,37	0,28	36	30
1 c	10000	9000	200	30	9,34	4,52	8,03	13,87	28	24,7	67,9	43,2			34	28
1 d	10000	10000	145	15	9,97	4,27	6,78	16,13	33	26,0	73,4	47,4			38	29

Tabelle 2

Bsp.	Sichter- dreh- zahl	Mahl- luft	Dosi- rung	Teilchengröße (Malvern)				Grindo	Glanz		Sheen	Rauheit		Viskosität	Schichtdicke
				d 4,3	d 10	d 50	d 90		60°	85°		RZD	Ra		
	U/min	m³/h	kg/h					µm						s	µm
2 a	11000	150	20	6,49	3,74	5,95	9,7	23	16,6	66,4	49,8	2,24	0,28	36	40
2 b	11000	150	40	12,9	3,69	6,68	24,3	23	21,9	58,0	36,1	2,00	0,24	39	39
2 c	10000	150	20	11,5	4,99	8,47	17,9	27	16,6	58,8	42,2	3,24	0,42		
2 d	8000	150	30	12,2	5,76	11,5	19,5	39	15,6	43,8	28,2	4,30	0,55	36	42
2 e	11000	150	30	7,6	3,55	6,1	12,44	24	21,1	55,4	34,3				

Tabelle 3
Sichtung von Fällungskieselensäuren, hergestellt nach Beispiel 1c

Bsp.	Fraktion	Drehzahl U/min	Sichtluft m³/h	Dosierung kg/h	Teilchengröße (Malvern)					Grindo µm	Glanz		Sheen	Rauheit		Viskosität s	Schichtdicke µm
					d 4,3	d 10	d 50	d 90			60°	85°		RZD	Ra		
3 a	fein	16000	53	4,3	7,42	4,24	6,78	11,13		22	25,3	75,7	50,4			23	30
	grob				12,07	8,05	11,28	16,99		33	12,1	27,6	15,5			21	30
3 b	fein	16000	66	2,0	6,84	3,95	6,30	10,11		23	26,2	74,9	48,7			23	30
	grob				11,18	8,26	10,93	14,45		33	12,3	26,4	14,1			21	30
3 c	fein	13000	117	6,0	7,42	4,24	6,82	11,07		22	23,1	71,9	48,8	2,13	0,26	23	30
	grob				11,08	8,03	10,73	14,48		33	13,9	35,6	21,7			21	30

Sichtung von Fällungskieselensäuren, hergestellt nach Beispiel 2c

Bsp.	Fraktion	Ausbeute %	Sichterdrehzahl U/min	Mahlluft m³/h	Dosierung kg/h	Teilchengröße (Malvern)					Grindo µm	Glanz		Sheen	Rauheit		Viskosität s
						d 4,3	d 10	d 50	d 90			60°	85°		RZD	Ra	
4 a	fein	85	13000		2,1	6,84	3,95	6,26	10,10	29	29	19,8	70,3	50,7	2,2	0,27	26
	grob	15				10,17	8,32	9,91	12,35	29	29	10,9	31,2	20,3			24
4 b	fein	66	16000		2,1	7,37	3,01	4,84	11,08	17	17	21,8	77,6	55,8			26
	grob	34				9,36	8,45	9,28	10,4	27	27	10,5	36,2	25,7			24

Tabelle 4

	Teilchengröße (µm)				Grindo µm	Glanz		Sheen
	d 4,3	d 10	d 50	d 90		60°	85°	
Vergleichsbeispiel 4	18,7	6,4	14,9	35,1	> 100	10,5	15,2	4,7
Vergleichsbeispiel 5	12,8	3,4	6,2	20,7	85 Stippen, Luftblasen	18,4	62,4	44,0

Tabelle 5

CC-Lack					
Beispiel nach:	DE 38 15 670	1 a	1 b	1 c	NIPSIL E 1009
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	140	149	148	135	118
Schichtdicke in µm	23	23	24	23	23
60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	36,9	36,7	36,3	37,7	44,4
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	79,3	78,9	77,7	77,5	86,5
Sheen	42,4	42,2	41,4	39,8	42,1

Tabelle 6

DD-Lack					
Beispiel nach:	DE 38 15 670	1 a	1 b	1 c	NIPSIL E 1009
Zugabemenge Mattierungsmittel	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	31	42	41	32	23
60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	19,5	30	30,2	43,7	90,4
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	55,6	68,1	68,2	74,9	97,5
Densitometerwert Macbeth RD 918 gemessen mit Gelbfilter	2,12	2,31	2,17	2,16	2,3

Beispiel 7:

[0038] Die Mattierungseffizienz wird in verschiedenen Lacksystemen ermittelt, wobei die Herstellung und Applikation des Lackes unter jeweils gleichen Bedingungen erfolgt.

[0039] Eine hohe Mattierungseffizienz bedeutet einen geringen Bedarf (Konzentration) an Mattierungsmittel, um einen bestimmten Glanzgrad (gemessen im Winkel von 60 °C) zu erzielen. Die Ermittlung der Mattierungseffizienz von unbekannten Mattierungsmitteln erfolgt relativ, d. h. im Vergleich zu bekannten Mattierungsmitteln, so daß Schwankungen in der Glanzgradbestimmung (bedingt durch die Herstellung und Applikation der Lacke) umgangen werden. Ein wichtiger physikalisch-chemischer Parameter, der die Mattierungseffizienz der Kieselsäure entscheidend beeinflusst, ist die Korngrößenverteilung der Kieselsäure. Grundsätzlich gilt, daß bei gleichem Fällverfahren die Mattierungseffizienz der Fällungskieselsäure mit abnehmender Teilchengröße abnimmt (und umgekehrt). Feinfraktionen von gefällten Kieselsäuren weisen eine geringere Mattierungseffizienz auf als eine grobteiligere Mahlfraction.

[0040] Die hohe Mattierungseffizienz der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure wird wie folgt in verschiedenen Lacksystemen festgestellt:

Tabelle 7: Prüfung im Alkyd/Melamin-Lack

Lacksystem: Alkyd Melamin gemäß Rezeptur
 Produkt aus Beispiel 2c zeigt eine höhere Mattierungseffizienz als Syloid ED 5, obwohl dieses Produkt feinteiliger ist. Weiterhin ist Produkt 2a effizienter als Nipsil E 1009 und Syloid ED 3.

Produkt hergestellt nach Beispiel	MM- Ein- waage	Teil- chen- größe d _{4,3}	Teil- chen- größe d ₁₀	Teil- chen- größe d ₅₀	Teil- chen- größe d ₉₀	Grü- ndome- ter	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rau- heit RZD (A/M)	Rau- heit Ra (A/M)	Visko- sität s	Schicht- dicke µm
	g		µm	µm	µm	µm							
1 + 3	4	12,32	6,58	11,48	18,83	32	18,0	43,0	27,0	3,43	0,46	34	32
1 + 3	4	11,85	5,99	10,90	18,70	34	18,0	46,0	30			37	32
2	4	12,22	5,76	11,53	19,50	40	18,4	45,0	28,6	4,30	0,55	36	42
OK 520	4			7,20		31	16,5	64,0	47,5	3,05	0,36	38	37
2	4	11,50	4,89	8,47	17,97	30	18,6	56,8	40,2	3,24	0,42	36	38
2	4	10,90	5,55	10,41	16,46	37	16,9	47,8	30,9			38	27
1	4	13,24	6,42	12,90	20,40	33	17,8	43,6	25,8			36	30
1 + 3	4	12,32	6,58	11,48	18,83	33	17,9	50,2	32,3	3,43	0,46	33	40
Syloid ED 5	4	10,47	6,30	9,56	16,82	32	18,7	51,0	32,3	3,65	0,46	32	41
1 + 3	4	8,85	4,50	8,37	13,19	25	19,8	61,9	42,1	2,80	0,35	37	32
1 + 3	4	8,85	4,50	8,37	13,19	25	21,0	63,0	42,0			34	40
1	4	11,37	5,81	10,95	17,12	34	21,5	55,2	33,7			35	28
1	4			7,10		27	21,8	70,3	48,5	2,37	0,28	36	
Syloid ED 3	4	6,04	3,62	5,54	8,88	21	22,0	73,0	51,0	2,03	0,24	35	34

Produkt hergestellt nach Beispiel	MM- Ein- waage	Teil- chen- größe d _{4,3}	Teil- chen- größe d ₁₀	Teil- chen- größe d ₅₀	Teil- chen- größe d ₉₀	Glin- dome- ter	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rau- heit RZD (A/M)	Rau- heit Ra (A/M)	Visko- sität	Schicht- dicke
	g		μm	μm	μm	μm						s	μm
Nipsil E 1009	4	7,92	4,34	6,97	12,51	27	22,0	70,0	48,0	2,44	0,28	38	32
OK 607	4	4,60		4,20		18	22,5	78,5	56,0	1,70	0,20	35	32
2 + 3	4	6,84	3,95	6,26	10,10	22	22,9	74,6	51,7	2,20	0,27	35	39
2	4	12,47	4,03	7,17	29,37	27	23,1	74,1	51,0	2,08	0,26	34	41
1	4	8,34	4,48	7,03	12,89	23	23,8	72,0	48,2	2,27	0,27	36	30
1	4	10,10	5,03	7,80	14,71	23	24,1	70,7	46,6			36	30
1	4	8,52	4,84	7,57	12,94	23	24,4	71,0	46,6			38	30
1	4	9,34	4,52	8,03	13,87	28	24,7	67,9	43,2			34	28
1 + 3	4	7,42	4,24	6,82	11,07	24	25,0	73,0	48,0	2,13	0,26	38	34

Tabelle 8: Prüfungen im DD-Lack
 Lacksystem: DD-Lack gemäß Rezeptur
 Vergleichsprodukt: Syloid ED 3

Produkt- Bez.	MM-Ein- waage g	Maßver- wert d _{4,3} µm	Teilchen- größe d ₁₀ µm	Teilchen- größe d ₅₀ µm	Teilchen- größe d ₈₀ µm	Grind- meter (A/M) µm	Densito- meter- wert	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rauheit RZD (A/M)	Rauheit Ra (A/M)	Viskosität s	Schicht- dicke µm	Lack- system
2b	7,65	12,93	3,69	6,68	24,35	25	2,11	25,0	66,2	41,2	2,00	0,24	n.m.	ca. 40	DD
2d	8,00	12,22	5,76	11,53	19,50	40	2,16	24,7	40,3	15,6	4,30	0,55	32	ca. 40	DD
3c	8,2	7,42	4,24	6,82	11,07	22	2,12	25,0	65,6	40,6	2,13	0,26	53	ca. 40	DD
2a	8,24	6,49	3,74	5,95	9,70	24	2,11	24,5	59,7	35,2	2,24	0,28	55	ca. 40	DD
1a	8,41	8,34	4,48	7,03	12,89	25	2,08	25,0	60,9	35,9	2,27	0,27	n.m.	ca. 40	DD
Fäl- lungskle- belsäure	10,1	7,83	4,67	7,17	11,56	23	2,01	25,0	61,9	36,9	1,95	0,24	53	ca. 40	DD
Syloid ED 3	10,7	6,04	3,62	5,54	8,88	21	2,24	25,0	68,2	43,2	2,03	0,24	52	ca. 40	DD

Tabelle 9: Prüfungen im DD-Lack

Lacksystem: DD-Lack gemäß Rezeptur
Vergleichsprodukt: Nipsil E 1009

Produkt- Bez.	MM-Ein- waage g	Teilchen- größe d _{4,3} µm	Teilchen- größe d ₁₀ µm	Teilchen- größe d ₅₀ µm	Teilchen- größe d ₉₀ µm	Grind- meter- wert µm	Densito- meter- wert	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rauheit RZD (A/M)	Rauheit Ra (A/M)	Viskosi- tät s	Schicht- dicke µm	Lack- system
2b	7,65	12,93	3,69	6,68	24,35	25	2,11	25,0	66,2	41,2	2,00	0,24	n.m.	ca. 40	DD
1a	8,41	8,34	4,48	7,03	12,89	25	2,08	25,0	60,9	35,9	2,27	0,27	n.m.	ca. 40	DD
Nipsil E 1009	11,3	7,92	4,34	6,97	12,51	27	1,96	25,0	60,5	35,5	2,44	0,28	35	ca. 40	DD

Tabelle 10

Prüfungen im Coil Coating Lack										
Lacksystem: Coil Coating Lack gemäß Rezeptur										
Pro- dukt herge- stellt nach Bei- spiel	MM-Ein- waage	Teil- chen- größe d4,3	Teichen- größe d10	Teilchen- größe d50	Teilchen- größe d90	Grindo- meter	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Viskosi- tät
	g	µm	µm	µm	µm	µm				s
HK 125	2,7		4,9	9,65	17,35	30	24,0	45,0	21,0	95
Syloid C 812	2		6,40	12,50	20,80	40	27,0	44,0	17,0	90
1	2	12,36	6,20	11,33	19,31	32	27,0	48,0	21,0	101
1	2	14,56	6,82	13,31	23,30	40	28,0	48,0	20,0	102
Lovel HSF	2		6,74	13,22	22,96	44	29,0	42,0	13,0	77

Tabelle 11

Prüfungen in einer Acryl-Dispersion (wäßrig)						
Lacksystem: Acrylat Dispersion (MB 2399-134), wäßrig, der Fa. Rohm und Haas Vergleichsprodukt: AQ 75 N						
Produkt-bezeichnung Ein- waage	MM-g	Grindometer µm	Densitometernert	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	0,25	41	2,5	69,3	92,3	23,0
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	0,5	41	2,4	56,1	87,0	30,9
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	0,75	41	2,28	44,7	82,0	37,3
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	1	41	2,17	30,4	73,4	43,0
Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1b	1	29	2,09	31,3	53,8	22,5
AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	1	28	1,95	39,0	68,2	29,2
Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1b	1,5	29	1,89	18,1	35,2	17,1
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	1,5	41	1,82	18,7	59,5	40,8

Tabelle 11 (fortgesetzt)

Prüfungen in einer Acryl-Dispersion (wäßrig)						
Lacksystem: Acrylat Dispersion (MB 2399-134), wäßrig, der Fa. Rohm und Haas Vergleichsprodukt: AQ 75 N						
5	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	1,5	28	1,91	31,9	29,1
	Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1b	2	29	1,79	12,4	12,8
10	TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	2	41	1,8	15,3	50,7
	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	2	28	1,89	27,7	53,3
15	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	2,5	28	1,87	21,3	51,5
	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	4	28	-	12,2	35,8
					23,6	

20 [0041] Die Teilchengrößenbestimmung erfolgt mittels Laserstrahl-Diffraktometer der Fa. Malvern. Vor der Messung wird die Kieselsäure in Wasser unter Rühren und Ultraschall dispergiert, diese Kieselsäuredispersion wird danach mittels Pumpe in den Strahlengang (Küvette) des Meßgerätes umgepumpt.

25 [0042] Sheen ist die Differenz des Glanzgrades gemessen bei einem Winkel von 85° und des Glanzgrades gemessen bei einem Winkel von 60°.

[0043] Die Bestimmung der Viskosität erfolgt mittels 4mm-DIN-Becher. Gemessen wird die Auslaufzeit in Sekunden des Lackes gemäß DIN 53 211.

[0044] Es bedeuten:

30 CC-Lack: Coil Coating Lack
 DD-Lack: Desmodur Desmophen-Lack
 Desmodur: Härter auf Isocyanat-Basis
 Desmophen: Polyalkohol als Bindemittelkomponente
 Desmodur/Desmophen sind eingetragene Warenzeichen der Bayer AG
 35 CAB Celluloseacetobutyrat
 A/M Alkyd-Melamin Lack

Beispiel 8:

40 Beschichtung mit Polyethylenwachs-Emulsion

[0045] Fällungskieselsäure wird nach DE-OS 31 44 299, Beispiel 1 hergestellt. Der unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigte Filterkuchen (Feststoffgehalt 10,8 Gew.-%) wird mit Wachsemulsion (5 % Wachs bzgl. auf Kieselsäure) versetzt und weitere 30 Minuten intensiv gerührt. Die Herstellung der Wachsemulsion erfolgt in einem mit Dampf beheizbaren und mit einem Dispergator ausgerüsteten Autoklaven. In diesem werden zunächst bei 100 °C 4,8 Gew.-Teile eines Alkylpolyglycolethers (Marlowet® CFW) in 81,0 Gew.-Teilen Wasser bei ca. 100 °C gelöst. Anschließend werden 14,2 Gew.-Teile Niederdruck-Polyethylenwachs zugegeben und auf 130 °C erhitzt. Bei Erreichen von 130 °C wird der Dispergator eingeschaltet und 30 Minuten dispergiert. Während dieser Zeit wird die Temperatur zwischen 130 °C und 140 °C gehalten. Nach Abstellen des Dispergators und Abkühlen auf rund 110 °C wird die fertige Emulsion abgelassen.

[0046] Das verwendete Polyethylenwachs wird durch folgende Kennzahlen charakterisiert:

Mittleres Molekulargewicht 1000
 Erstarrungspunkt 100 - 104 °C
 55 Tropfpunkt 110 - 117 °C
 Dichte (g/cm³) 0,93

[0047] Die so mit Wachs belegte Kieselsäuresuspension wird anschließend in einem Kurzzeittrockner (z. B. Sprüh-

EP 0 922 671 A1

trockner) durch Zerstäubung (z. B. Zweistoffdüse 2,8 bar Luftdruck) getrocknet. Die Vermahlung der getrockneten Produkte erfolgt in einer mechanischen Sichtertermühle vom Typ ZPS 50 Fa. Alpine. Die physikalisch-chemischen Daten sind in der Tabelle 12 dargestellt:

Tabelle 12

	8a	8b
N ₂ -Oberfläche m ² /g	373	373
CTAB-Oberfläche m ² /g	333	333
DBP-Aufnahme g/100 g	330	330
C-Gehalt %	3,4	3,4
pH-Wert	7,2	7,2
Stampfdichte g/l	106	87
Teilchenverteilung (Malvern) in µm d ₉₀	26,25	12,28
d ₅₀	14,85	8,21
d ₁₀	6,91	4,66

Tabelle 13

Alkyd-Melamin Lack				
			Vergleichsbeispiele *)	
	8 a	8 b	OK 500	OK 520
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	31	29	30	32
Grindometewert µm	41	26	25	28
Schichtdicke µm	30	29	29	28
60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	11,0	17,3	19,0	21,0
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	24,3	42,9	69,5	76,9
Sheen	13,3	25,6	50,5	55,9

*) Handelsprodukte Degussa

Tabelle 14

DD-Lack				
			Vergleichsbeispiele *)	
	8 a	8 b	OK 500	OK 520
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	23	27	29	30
Zugabemenge Mattierungsmittel (g)	8,5	8,5	8,5	8,5
60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	21,6	34,4	69,9	8,6
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	33,2	67,4	88,2	32,5
Sheen	11,6	33,0	18,3	23,9
Densitometerwert - Macbeth RD 918 gemessen mit Gelbfilter	2,12	2,32	2,31	1,69

*) Handelsprodukte der Degussa AG

20 Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I gemessen mit Malvern	< 1,0

$$\text{Kornverteilungsindex I} = \frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

40

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Daten

BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I gemessen mit Malvern	< 1,0

$$\text{Kornverteilungsindex I} = \frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

EP 0 922 671 A1

nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 %	340 - 380
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	180 - 220
„ALPINE-Siebrückstand“ > 63 µm Gew. -%	25 - 60

mittels einer Sichtmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.

3. Mittels einer Polyethylenwachs-Emulsion beschichtete Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	351 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 %	300 - 360
Kohlenstoffgehalt %	1 - 8
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I	< 1,0

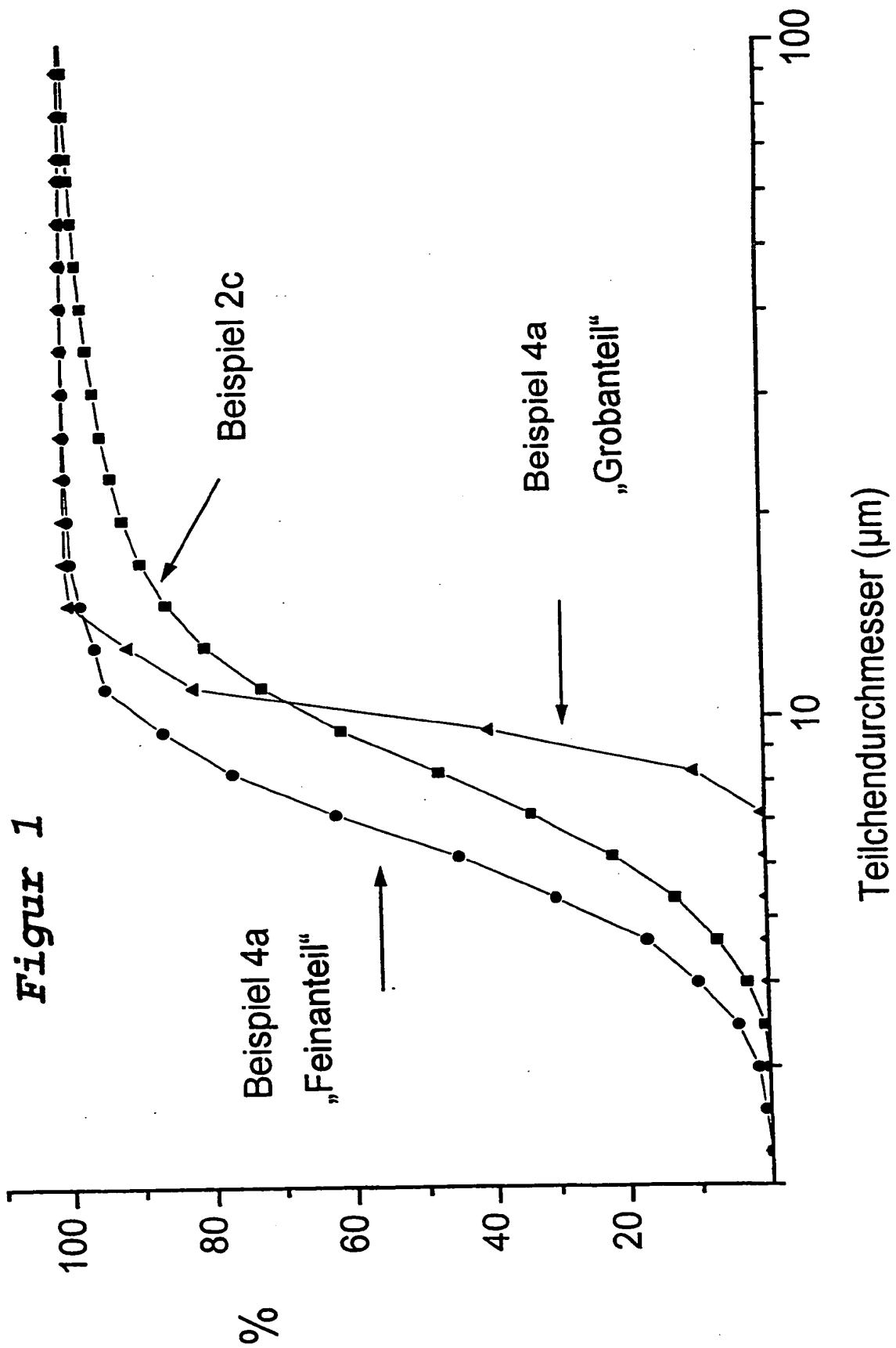
4. Verfahren zur Herstellung der mit Polyethylenwachs-Emulsion beschichteten Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

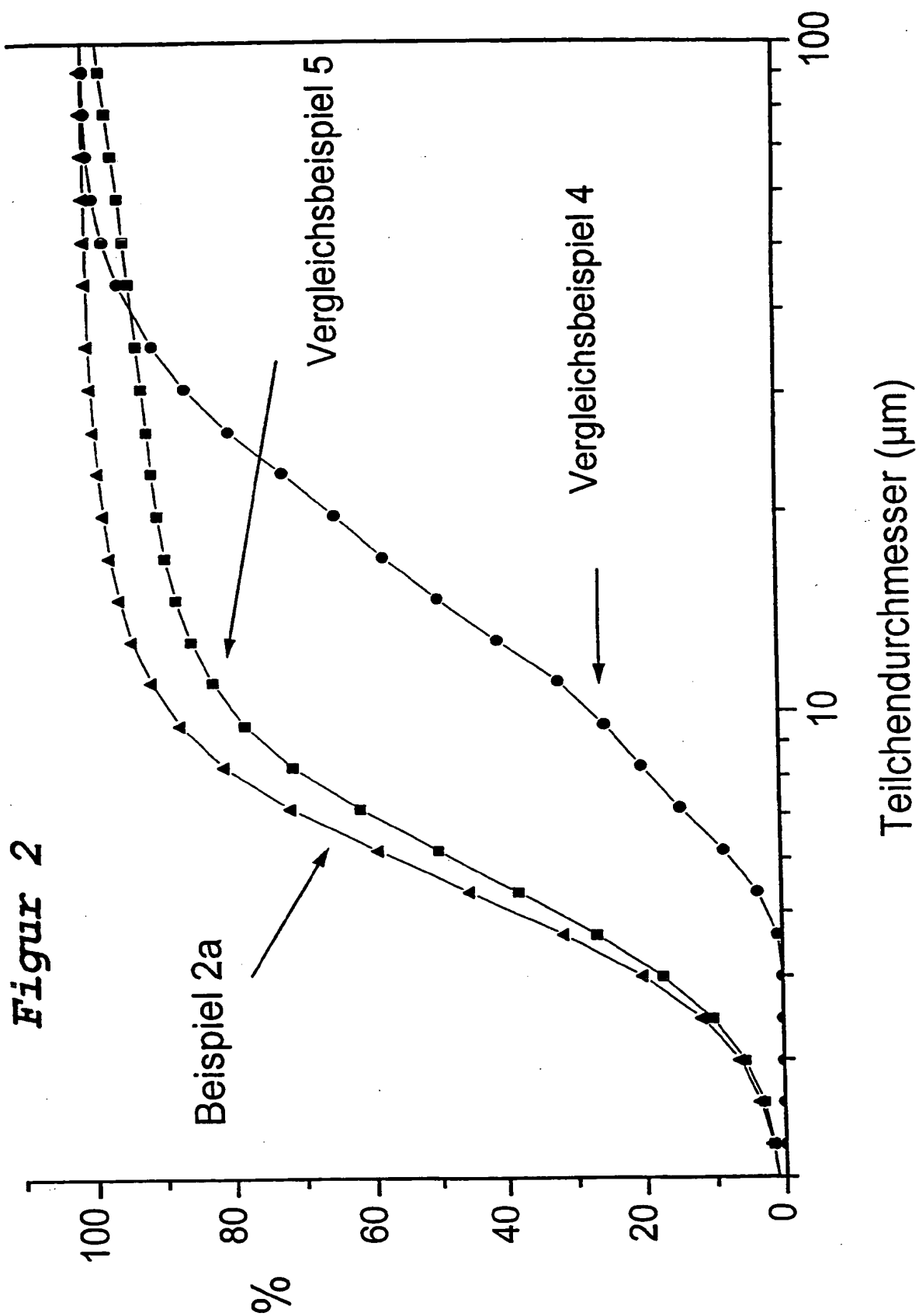
BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 %	340 - 380
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	180 - 220
„ALPINE-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%	25 - 60

mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzt, trocknet und mittels einer Sichtmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungskieselsäure herstellt, den Filterkuchen unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigt, mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzt, sprühtrocknet und mittels einer Sichtmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahl-Mühle vermahlt.

6. Verwendung der Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 oder 3 als Mattierungsmittel in Lacksystemen.







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 2230

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 078 909 A (DEGUSSA) 18. Mai 1983 * das ganze Dokument *	1,2,6	C01B33/193 C09D7/00 C09C1/30 C09C3/00
D	& DE 31 44 299 A ---		
A	US 4 038 224 A (EISENMENGER EDITH ET AL) 26. Juli 1977 * das ganze Dokument *	3-6	
A	EP 0 341 383 A (DEGUSSA) 15. November 1989 * das ganze Dokument *	1-3,6	
D	& DE 38 15 670 A ---		
A	EP 0 076 377 A (DEGUSSA) 13. April 1983 ---		
A	US 4 001 379 A (TURK GUNTER ET AL) 4. Januar 1977		
D	& DE 17 67 332 C -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B C09C
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. März 1999	Prüfer Rigondaud, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 12 2230

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0078909 A	18-05-1983	DE 3144299 A	19-05-1983
		AR 230249 A	01-03-1984
		AT 19385 T	15-05-1986
		BR 8206437 A	06-09-1983
		CA 1194272 A	01-10-1985
		DK 493882 A	08-05-1983
		FI 823558 A,B,	08-05-1983
		FI 850886 A,B,	05-03-1985
		FI 850887 A,B,	05-03-1985
		JP 1357578 C	13-01-1987
		JP 58088117 A	26-05-1983
		JP 61026492 B	20-06-1986
		JP 1781081 C	13-08-1993
		JP 2046521 B	16-10-1990
		JP 60221315 A	06-11-1985
		JP 1409252 C	24-11-1987
		JP 60155524 A	15-08-1985
		JP 62012171 B	17-03-1987
		US 4495167 A	22-01-1985
		ZA 8208158 A	28-09-1983
US 4038224 A	26-07-1977	KEINE	
EP 0341383 A	15-11-1989	DE 3815670 A	25-01-1990
		AT 77353 T	15-07-1992
		CA 1340129 A	17-11-1998
		DK 160289 A	08-11-1989
		ES 2033473 T	16-03-1997
		JP 1320215 A	26-12-1989
		JP 1802266 C	26-11-1993
		JP 5005767 B	25-01-1993
		US 5034207 A	23-07-1991
		US 5123964 A	23-06-1992
EP 0076377 A	13-04-1983	DE 3139070 A	21-04-1983
		AT 16398 T	15-11-1985
		JP 1457559 C	09-09-1988
		JP 58070848 A	27-04-1983
		JP 63005326 B	03-02-1988
US 4001379 A	04-01-1977	US 4003981 A	18-01-1977
		BE 732161 A	01-10-1969
		CA 936332 A	06-11-1973
		DE 1767332 A	20-04-1972
		FR 2007141 A	02-01-1970
		GB 1263945 A	16-02-1972

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 12 2230

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4001379 A		NL 6905865 A, B,	29-10-1969

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82